

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-224122

(43)Date of publication of application : 04.10.1986

---

(51)Int.Cl.

G11B 5/66  
G11B 5/704  
G11B 5/706  
G11B 5/85

---

(21)Application number : 60-065532

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 29.03.1985

(72)Inventor : ICHIKAWA KOJI  
FUJII SHIGEO  
MURAKAMI SHIRO  
ENDO SHIGEO

---

## (54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the titled medium for horizontal recording having excellent magnetic characteristic and corrosion resistance by composing the magnetic film of a Co-base alloy contg. one or  $\geq 2$  kinds among Ru, Ti and Hf and which is an h.c.p. crystal consisting essentially of crystal grains having specified grain diameter and whose C axis is substantially in the plane.

**CONSTITUTION:** A substrate layer and a magnetic layer are formed on a discoid substrate and a protective film (sputtered amorphous, graphitic or diamond carbon films and a coated liq. lubricant) is, if necessary, coated on the surface of the magnetic layer. The magnetic film is composed of a Co-base alloy contg. one or  $\geq 2$  kinds among  $\geq 0.5$ at% Ru,  $\geq 5$ at% Ti and  $\geq 5$ at% Hf where the total amt. is regulated to  $\leq 22$ at%, which is an h.c.p. crystal consisting essentially of crystal grains having  $100W500\text{\AA}$ ; grain diameter and whose C axis is substantially in the plane. Although ceramic (e.g., of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and glass can be used as the substrate, an aluminum substrate and the substrate of an aluminum alloy (contg., for example, 3.9wt% Mg and the balance essentially of Al) are more preferably used.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-224122

⑬ Int.Cl.<sup>1</sup>G 11 B 5/66  
5/704  
5/706  
5/85

識別記号

府内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)10月4日

7350-5D  
7350-5D  
7350-5D  
7314-5D

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 磁気記録媒体およびその製造方法

⑯ 特願 昭60-65532

⑰ 出願 昭60(1985)3月29日

⑮ 発明者	市川 耕司	熊谷市大字三ヶ尻5200番	日立金属株式会社磁性材料研究所内
⑮ 発明者	藤井 重男	熊谷市大字三ヶ尻5200番	日立金属株式会社磁性材料研究所内
⑮ 発明者	村上 志郎	熊谷市大字三ヶ尻5200番	日立金属株式会社磁性材料研究所内
⑮ 発明者	遠藤 重郎	熊谷市大字三ヶ尻5200番	日立金属株式会社磁性材料研究所内
⑯ 出願人	日立金属株式会社	東京都千代田区丸の内2丁目1番2号	
⑯ 代理人	弁理士 高石 橋馬		

## 明 細 書

発明の名称 磁気記録媒体およびその製造方法

特許請求の範囲

(1) ディスク形基板の板面上に、下地層及び磁性膜層が形成された磁気記録媒体において、

磁性膜は、

(イ) 0.5 at%以上 の Ru, 5 at%以上 の Ti, 5 at%以上 の Hf の 1種あるいは 2種以上を総量で 22 at%以下含む Co 基合金であり、

(ロ) 100 ~ 500 Å の粒径の結晶粒を主体とし、

(ハ) その C 軸が実質的に面内にある h.c.p. 結晶である、

ことを特徴とする磁気記録媒体。

(2) 磁性膜は CoN と CoO の双方が X 線的に検出されないことを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の磁気記録媒体。

(3) 基板はアルミニウム基体又はアルミニウム基合金基板であり、その上にアルマイド膜が形成されていることを特徴とする特許請求の範囲第 1

項又は第 2 項記載の磁気記録媒体。

(4) 下地層の形成されたディスク形基板を室温から 300 °C の温度に保持し、最終製品の成分とほぼ同じ成分の合金ターゲットを使用して、窒素を含む不活性気体雰囲気中で上記基板上にスパッタリングあるいは蒸着をして窒素を含む薄膜を形成した後、この薄膜を加熱して薄膜に含有されていた窒素を放出し、0.5 at%以上 の Ru, 5 at%以上 の Ti, 5 at%以上 の Hf の 1種又は 2種以上を総量で 22 at%以下含む Co 基合金で、100 ~ 500 Å の粒径の結晶粒を主体とし、その C 軸が主として面内にある実質的に h.c.p. 結晶構造を有する磁性薄膜とすることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

(5) 上記薄膜がアルマイド処理したアルミニウム基体又はアルミニウム基合金基板上に形成することを特徴とする特許請求の範囲第 4 項記載の製造方法。

(6) 上記薄膜が 400 ~ 1000 Å の厚さであることを特徴とする特許請求の範囲第 5 項記載の

製造方法。

(7) 上記基板をスパッタリングあるいは蒸着時に室温から100℃の温度に保持することを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の製造方法。

(8) 上記加熱処理を真空雰囲気中で310～500℃の温度で行うことを特徴とする特許請求の範囲第4項乃至第7項記載の製造方法。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は磁気記録媒体、特に水平即ち面内記録に使用されるリジット磁気記録ディスクに関する。

(従来の技術)

リジットディスクの磁気記録媒体としてはγ-ヘマタイト ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 粉末、Co-Pt膜、Co-Ni-Pt膜あるいはCo-Ni-P膜が使用されている。ヘマタイト塗布媒体はアルミニウムあるいはアルミニウム合金基板上に樹脂とともに薄膜状に形成される。このヘマタイト塗付媒体は長期にわたり広い用途に使われていた。しかし、最近になって高記録密度ディスクの高い需要が起つて来たが、

ヘマタイト塗布媒体では高記録密度に対応出来ない。そこでヘマタイト塗布媒体に代って、薄膜媒体が高記録密度の用途に提案されている。この薄膜媒体としてはメッキ及び蒸着媒体がある。

Co-Ni-Pのようなメッキ媒体には残留した化学物質による腐食が起るなどの欠点がある。また、この腐食のためにデータの書き込み、読み出しする際のエラーが起るので、極めて高い記録密度を達成することが出来ない。メッキ薄膜媒体は本質的に高い欠陥密度を有し、耐食性に劣るものである。

これに比して、スパッタリングや蒸着で作った薄膜媒体は、電磁特性、浮上性、耐久性、損傷、摩耗、欠陥密度、耐食性、再生特性のすべての面で優れていることが考えられて来た。蒸着薄膜媒体として、例えばCo-Ni-PtやCo-Niなどのコバルト基合金が高い水平記録密度の磁気記録媒体に適しているとして提案されている。Co-Ni-Pt、Co-Ptは水平記録に適したものであるが、高価な元素であるPtを約10at%含んでいるので、媒体

の価格も高いものとなっている。

他方、直接にスパッターしたCo合金膜はC軸がスパッタ一面に垂直になる傾向があるので、水平記録に適さない。

水平記録媒体用としてスパッター薄膜磁気記録媒体が文献で報告されている。前田の *J. Appl. Phys.* 53 (5) May 1982 P.3735 "High coercivity Co and Co-Ni alloy films" 及び *J. Appl. Phys.* 53 (10) Oct. 1982 P.6941 "Effect of nitrogen on the high coercivity and microstructures of Co-Ni alloy films" 及び特許出願特開昭57-72307号によれば、金属コバルトあるいはCo-Ni合金を窒素を含む雰囲気中でスパッタを行い窒素を含む薄膜を形成し、その上で真空あるいは不活性ガス中で熱処理して、良好な磁気特性をもった薄膜磁気記録媒体を得ている。これらの文献では、スパッタリングはスパッタ膜中に十分に窒素を含ませるために液体窒素で冷した基板に対して行う必要がある。

(発明が解決しようとする問題点)

このように液体窒素で基板を冷却するので、液体窒素を消費する上に複雑なスパッタリング装置となり、基板の両面同時スパッターが出来ないなどのためにディスクの製造原価が高くなる。

また、Co基合金は通常の場合垂直磁気記録用の媒体として用いられるものであるが面内磁化用の媒体としても優れた特性を示すことが、本発明者らは認識して本発明にいたったものである。

本発明は優れた磁気特性を有し、耐食性の良い水平記録用の磁気記録媒体及びその製造方法を提供することを目的とする。

本発明の他の目的は、室温以上の温度の基板にスパッタして水平磁気記録媒体を作ることのできる製造方法を提案することである。

(問題点を解決するための手段)

本発明の磁気記録媒体は、ディスク形基板上に下地層及び磁性層が形成されており、必要によって磁性層の表面に保護膜(スパッタされたアモルファス状、グラファイト状あるいはダイヤモン

ド状のカーボン膜や液体潤滑材の塗布など) が形成されて、

磁性膜は、

(イ) 0.5 at% 以上の Ru, 5 at% 以上の Ti, 5 at% 以上の Hf の 1 種又は 2 種以上を総量で 22 at% 以下含む Co 基合金であり、

(ロ) 100 ~ 500 Å の粒径の結晶粒を主体とし、

(ハ) その C 軸が実質的に面内にある h.c.p. 結晶である、

ことを特徴とするものである。

この磁性膜は残留する Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の双方が X 線的には検出されないことが望ましいが、化学分析によっては窒素や酸素が 5 at% 以下検出されることがある。

なお、本明細書において「主体」とは、50% 以上の数の粒子がその粒径範囲に含まれることをいい、この粒径の測定は電子顕微鏡によって観察することにより行われる。

使用される基板としては、セラミックス (例え

ば Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系) やガラスも用いることが出来るが、アルミニウム基体やアルミニウム合金基板 (例えば 3.9 重量% の Mg を含み残部実質的に Al の合金) が望ましい。アルミニウム基体やアルミニウム合金基板の場合、アルマイド処理膜、Ni-P メッキ膜、Cr スパッターフィルムを下地として用いることが出来るが、6 ~ 15 μm の厚さに付けたアルマイド処理膜は適切なものである。磁気ディスクの外径が 3.5 " のように小さな場合は、3600 r.p.m で回転しても周速度が小さいので、1 ~ 5 μm 程度の薄いアルマイド処理膜でもよいことがある。磁気ヘッドと磁気ディスクとの接触、衝突による衝撃に耐え、ディスク面の変形を防ぐためにはこのアルマイド処理膜は十分な硬度、望ましくはビックカース硬度 Hv で 300 以上をもっていることが必要である。Ni-P の無電解メッキ膜は十分な硬度をもっているが、本発明のディスクのように後で熱処理を行うものである場合は、この熱処理時の加熱によって Ni-P 膜が帯磁することもあるので、この帯磁の起らない温度で熱処理を行わなければ

ればならない。Cr のスパッターフィルムをした膜も利用することが出来るが、耐 CSS 性を上げるには数 1000 Å の厚さに付ける必要があり、スパッターフィルム時間が長く掛る。

スパッターフィルムの厚さは 400 ~ 1000 Å であることが望ましい。媒体の厚さが薄すぎる場合、十分な磁力が得られないで、磁電変換特性が劣化する。媒体の厚さが厚くなると保磁力が低下する傾向がある上に、スパッターフィルム時間が長く掛って生産効率の点からよくない。

他の本発明の製造方法は、下地層の形成されたディスク形基板を室温から 300 °C の温度に保持し、最終製品の成分とほぼ同じ成分の合金ターゲットを使用して、窒素を含む薄膜を形成した後、この薄膜を加熱して薄膜に含有されていた窒素を放出し、0.5 at% 以上の Ru, 5 at% 以上の Ti, 5 at% 以上の Hf の 1 種又は 2 種以上を総量で 22 at% 以下含む Co 基合金で、100 ~ 500 Å の粒径の結晶粒を主体とし、その C 軸が主として面内にある実質的に h.c.p. 結晶構造の磁性薄膜とするこ

とを特徴とするものである。

スパッターリング時の基板温度は、室温から 300 °C の間であってもよいが、生産性や窒素の吸収の容易さの点から 100 °C 以下であることが望ましい。

また、スパッターリング後の熱処理は、スパッターフィルムに吸着されている窒素を放出する温度で行う。低い温度で熱処理を行った場合、十分に窒素を放出するためには長い加熱時間が必要で、高い温度の場合は短時間でよい。望ましい温度範囲は 310 ~ 500 °C である。310 °C 未満で熱処理を行うと数 10 時間の温処理が必要で実際的でない。500 °C 以上にすると脱ガスは急速に行うことができるが、Co 合金結晶の粒成長によって、S/N 比が低下するおそれがある。

本発明の磁気記録媒体の磁性薄膜は成分から云えば、0.5 at% 以上の Ru, 5 at% 以上の Ti, 5 at% 以上の Hf の 1 種あるいは 2 種以上を総量で 22 at% 以下含み残部実質的に Co である合金である。Ru を 0.3 at% よりも少く含む場合には Hc が極めて高く

$4\pi Ms$ が小さくなる。また耐食性も悪くなる。Ruを2.2 at%よりも多く含む場合は、Hc、 $4\pi Ms$ とも低くなる。Tiを5 at%よりも少く含む場合には、耐食性が劣り、2.2 at%よりも多く含む場合はHcが極めて低くなる。またHfを5 at%よりも少く含む場合は耐食性が劣り、2.2 at%よりも多く含む場合は特性が悪くなる。

Cu、Mnを少量含む場合もあるが数 at%以下これらを含んでも問題ない。

#### 〔作用〕

本発明においては、窒素中でスパッタリングした窒素を含むCo-Cr膜は水平方向（面内）で極めて低い磁化（ $4\pi Ms$ ）しか示さず、ほとんど非磁性であるが、これを熱処理して脱窒素を行うと100～500Åの結晶粒に成長し、そのC軸が実質的に面内にあるh.c.p.結晶構造となって、面内で優れた磁気特性を有する磁性媒体となるので磁気記録媒体として優れたものとなる。

窒素を含まない雰囲気でスパッタリングしたCo合金膜は保磁力が4000e前後と低い上に、垂

直方向に配向していて面内磁気記録に適していない点と、本発明を比較するとその間の違は明らかである。

#### 〔実施例〕

以下、本発明を具体的実施例によって詳細に説明する。なお以下に述べる実施例はマグネトロンr.f.スパッタ装置によったが、イオン工学的に同様のことが言えるイオンビームスパッタリング等によって本発明の効果を得ることが可能であることは勿論である。

マグネシウムを4%含むアルミニウム合金基板（大きさ：外径130mm、内径40mm、厚さ1.9mm）をクロム酸を含む酸浴中で電解処理し、その表面に1.0～1.7μmのアルマイド層の下地層を形成し、かつその表面を2μm程研磨し平坦にした。この下地層のピッカース硬度Hvは300～400であった。

次に、平板マグネトロンr.f.スパッタリング装置を用い、下記条件にて下地層上にNを含むCo合金薄膜を形成した。

初期排気	$1 \sim 2 \times 10^{-6}$ Torr
全雰囲気(Ar + N <sub>2</sub> )	1.0～1.5 mTorr
雰囲気中N <sub>2</sub> ガス濃度	
（全圧に対するN <sub>2</sub> 分圧の%）	0～70%
投入電力	1kW
ターゲット組成	Co-Ru (Ti, Hf)
（目標とする薄膜の組成に一致させる。）	
例えれば、Co/Ti = 9.0 / 1.0 (at%)	
の薄膜を形成する場合には、Co 9.0 at%、	
Ti 1.0 at%のターゲットを用いる。）	
極間隔	1.08mm
薄膜形成速度	1.00～3.00 Å/min.
膜厚	700 Å
基板温度	70°C
この膜形成処理後、真空中にて320～350°Cで1～3時間熱処理を行い、窒素を放出させた。	
この磁性膜からは、Co <sub>3</sub> N、Co <sub>2</sub> OがX線的には検出されなかった。その後、カーボン保護膜を500Å厚さとなるようスパッタリングして形成し、磁気記録媒体とした。	

この磁気記録媒体の磁気特性を上記以外の条件と共に第1表に示す。

この磁気記録媒体を60°Cの温度で80～90%の相対湿度中に2週間露した後の磁気特性を第2表に示す。第2表のサンプルNo.の各々は第1表のものに対応している。

第1表及び第2表でサンプルNo.1～7は本発明の実施例で、サンプルNo.8～12は比較例である。No.1～7はいずれも環境試験の前後で磁気特性にほとんど差がなく、耐食性が向上していることがわかる。第1表に(002)面のX線回折強度と(100)面のX線回折強度との比、即ちI(002)/I(100)で定義されるR値も示してあるが、本発明のものはいずれも3以下で、面内にC軸が配向していることが明らかである。比較例のNo.8～12は上の環境試験で特性が劣化した。また、Ruを2.2 at%を越えて含んでいるNo.10は $4\pi Ms$ が低い。

第 1 表

No	下地面 研磨後 の粗面 (μm)	磁性膜組成			スパッタリング条件		熱処理条件		磁性膜の主体的 結晶粒径 (λ)	R値	磁気特性			熱処理後 N含有量 (原子%)
		Fe含有量 (原子%)	Ti含有量 (原子%)	Ni含有量 (原子%)	全圧力 (mTorr)	N <sub>2</sub> 分圧 (%)	温度 (°C)	時間 (hr)			Hc (Oe)	4πMs (KG)	S*	
1	8	なし	0.5	0	0	10	70	350	1 300-400	0.6	750	16.0	0.91	<1
2	8		10	0	0	12	70	340	2 300-400	2.8	620	12.4	0.85	<1
3	15		22	0	0	18	60	330	3 350-450	3.0	500	7.0	0.83	<1
4	10		0	5	0	14	75	350	2 250-400	1.7	620	12.2	0.90	<1
5	10		0	12	0	14	80	330	1 350-500	2.1	500	10.5	0.70	<1
6	12		0	22	0	16	55	490	1 350-500	2.3	550	8.1	0.80	<1
7	13		0	0	13	20	50	320	8 200-300	2.2	530	12.0	0.85	<1
8	12		0	0	0	10	80	380	1 300-450	4.5	730	16.5	0.78	<1
9	12		0.2	0	0	16	80	380	1 200-450	2.0	1320	6.9	0.62	6
10	12		23	0	0	15	50	350	2 350-400	3.1	420	6.0	0.79	<1
11	10		0	4	0	15	50	330	4 400-500	1.1	710	14.6	0.83	<1
12	17		0	23	0	20	50	430	2 300-500	3.0	490	8.0	0.74	<1

第 2 表

## 〔発明の効果〕

以上詳述通り、本発明に従えば優れた磁気特性をもった面内記録に適した磁気記録媒体が得られる。

No	磁 気 特 性		
	Hc (Oe)	4πMs (KG)	S*
1	780	15.4	0.91
2	610	12.5	0.87
3	505	7.0	0.83
4	650	11.4	0.92
5	520	10.1	0.71
6	565	7.9	0.82
7	540	11.9	0.86
8	920	12.3	0.90
9	1480	5.6	0.65
10	435	5.8	0.80
11	890	11.7	0.84
12	540	7.5	0.75

代理人 弁理士 高石橋馬



## 手 続 補 正 書

昭和 年 月 日  
61.3.12

特許庁長官殿



事件の表示

昭和60年 特許願 第65532号

発明の名称 磁気記録媒体およびその製造方法

補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区丸ノ内二丁目1番2号

名称 (508) 日立金属株式会社

代表者 松野清二

代理人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

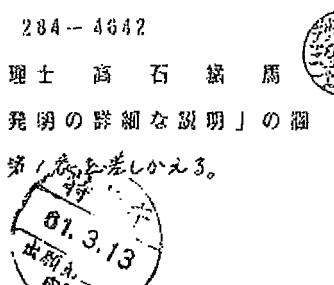
日立金属株式会社内

電話 東京 284-4642

氏名 (8001) 弁理士 高石錦馬

補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

補正の内容 別紙の通り第1表を差し替えます。



第 1 表

No.	下地層 研磨後 の測定 の測定 (μm)	磁性膜組成			スマッタリング条件		熱処理条件		磁性膜の主成分 結晶粒径 (A)	R値	磁気特性			熱処理後 N含有量 (原子%)
		Ru含有量 (原子%)	Tl含有量 (原子%)	Hf含有量 (原子%)	全圧力 (mTorr)	N <sub>2</sub> 分圧 (%)	温度 (°C)	時間 (hr)			Hc (Oe)	4πMs (KG)	S <sup>+</sup>	
1 8	Niなし	0.5	0	0	10	70	350	1	300-400	0.6	750	16	0.91	<1
2 8		10	0	0	12	70	340	2	300-400	2.8	620	12	0.85	<1
3 15		22	0	0	18	60	330	3	350-450	3.0	500	8	0.83	<1
4 10		0	5	0	14	75	350	2	250-400	1.7	620	13	0.90	<1
5 10		0	12	0	14	80	330	1	350-500	2.1	500	11	0.70	<1
6 12		0	22	0	16	55	490	1	350-500	2.3	550	9	0.80	<1
7 13		0	0	13	20	50	320	8	200-300	2.2	530	11	0.85	<1
8 12		0	0	0	10	80	380	1	300-450	4.5	730	16	0.78	<1
9 12		0.2	0	0	10	80	380	1	200-450	2.0	1320	6.9	0.62	5
10 12		23	0	0	15	50	350	2	350-400	3.1	420	8	0.79	<1
11 10		0	4	0	15	50	330	4	400-500	1.1	710	13	0.83	<1
12 17		0	23	0	20	50	430	2	300-500	3.0	490	9	0.74	<1